

≡ 5846505

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208226

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00		C		
25/00				
33/00		A		
35/00		C		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-328256

(22) 出願日 平成7年(1995)11月22日

(31) 優先権主張番号 特願平6-323490

(32) 優先日 平6(1994)11月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 三枝 邦夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い、多面体形状を有する複合金属酸化物粉末を得る各種の複合金属酸化物粉末の製造方法を提供すること。

【解決手段】一般式 XMO_3 (XはLi、Na、K、Pb、Ba、Mg、Ca、Sr、La、Y及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、MはAl、Mn、Ti、Zr、Sn、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。)で表される複合金属酸化物を製造する方法であって、X及びMのそれぞれの単純金属酸化物の混合物、X及びMを含有する無定形の複合金属酸化物粒子またはそれらの混合物、或いは該単純金属酸化物及び該複合金属酸化物に転換し得る金属酸化物前駆体を、ヨウ素またはヨウ化水素の存在下に焼成することを特徴とする一般式 XMO_3 で表される複合金属酸化物粉末の製造方法。

図面代用写真



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $XM O_3$ （XはLi、Na、K、Pb、Ba、Mg、Ca、Sr、La、Y及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、MはAl、Mn、Ti、Zr、Sn、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。）で表される複合金属酸化物の製造方法であって、X及びMのそれぞれの単純金属酸化物の混合物、X及びMを含有する無定形の複合金属酸化物粒子またはそれらの混合物、或いは該単純金属酸化物及び該複合金属酸化物に転換し得る金属酸化物前駆体を、ヨウ素またはヨウ化水素の存在下に焼成することを特徴とする一般式 $XM O_3$ で表される複合金属酸化物粉末の製造方法。

【請求項2】生成物である複合金属酸化物が、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $SrTiO_3$ またはそれらの固溶体である請求項1記載の複合金属酸化物粉末の製造方法。

【請求項3】ヨウ素またはヨウ化水素の濃度が1体積%以上である雰囲気ガス中で焼成する請求項1記載の複合金属酸化物粉末の製造方法。

【請求項4】焼成温度が500℃～1500℃の範囲である請求項1記載の複合金属酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能材料や構造材料としての金属酸化物系セラミックスの原料粉末、或いはフィラーや顔料等分散状態で使用される金属酸化物粉末、或いは単結晶製造用の原料粉末や溶射用の原料粉末等に使用される金属酸化物粉末、例えば、ペロプスカイト形結晶構造を有する金属酸化物粉末の製造方法に関するものである。本発明により得られる複合金属酸化物粉末の応用例としては、圧電コンポジットとして、アクチュエータ、感圧センサ等の圧電部品へ、また希土類イオンのドーピングによって蛍光体原料への応用等が挙げられる。

【0002】

【従来の技術】従来より、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、タンタル酸リチウム等の ABO_3 型金属酸化物粉末は、その誘電特性、圧電特性により磁器コンデンサーやフィルター等の材料として利用されてきた。これらの金属酸化物粉末は一般に金属酸化物、炭酸塩等の粉末を高温で焼成することによる固相反応や、水溶液中での反応による共沈法等で粒径0.5～5μmの誘電体粉末として製造されている。このとき、原料として用いられる金属酸化物粉末の特性は、製造工程及び製品セラミックスの機能や物性に大きな影響を与える。従って、利用目的に適するように精密に制御された粉体特性を有する金属酸化物粉末を製造する方法の開発が強く望まれている。

2

【0003】また、圧電コンポジットやフィラー、顔料等のように、金属酸化物粉末を分散状態で利用する場合、個々の粒子の特性が直接反映されるため、粉末の特性制御はさらに重要である。

【0004】金属酸化物の種類や利用形態によって、金属酸化物粉末に要求される特性は種々であるが、共通していることは、金属酸化物粒子の粒径が揃っていること、すなわち粒度分布が狭いこと、及び一次粒子ごおしの結合が弱いこと、すなわち凝集が少なく、分散性がよいことである。

【0005】従来、2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末を製造する方法としては、例えば、生成物の組成に対応した金属酸化物の混合粉末を、空气中或いは不活性ガス中で焼成する方法が知られているが、この方法では、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である金属酸化物の単相を得ることは困難であり、通常、単相を得るためには高温での焼成を必要とするか、または数回の焼成と粉碎を繰り返す必要があった。

【0006】また、沈澱法、共沈法、加水分解法等の液相法による2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末の製造方法も知られている。この方法は、金属塩の水溶液或いは有機溶媒溶液を出発原料として、水和物等の金属酸化物前駆体粉末を製造し、ついで、該前駆体粉末を、空气中または不活性ガス中で焼成して2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末が製造するものである（Galagher et.al., J. Res. Nat. Bur. of Stand. 56, 289, (1956)）。

【0007】これらの方法は、いずれも酸素を含む雰囲気、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気または水素を含む雰囲気等での焼成過程を必要とするが、このような条件下で製造される金属酸化物粉末は、一次粒子の結合が強く、凝集性の強いものとなる。そのため、焼成処理後の粉碎工程が必須となるが、粉碎工程では、一次粒子の結合を切ることは困難であるため得られる粉末の粒度分布が広がるといった問題があった。さらに、粉碎媒体からの汚染も避けられないという問題もあった。

【0008】また、金属酸化物の混合粉末にフラックス成分を添加して焼成する方法も一般に知られているが、この方法では焼成後にフラックス成分の固着等が起こるため、粉碎工程及びフラックス成分の除去工程が必要となること、フラックス成分が生成物である金属酸化物中に残存する可能性があるなどの問題があった。

【0009】さらに、水熱合成法により2種以上の金属元素を含む金属酸化物粉末を製造する方法も知られているが、この方法では高温、高圧を必要とする上に、工業的に有利な速度で製造することが困難であった（K. Abe et.al., Ceramic Powder Science VI, American Ceramic Soc. 15-25 (1991)）。

【0010】一方、従来より金属酸化物粉末の製造方法として、金属蒸気或いは金属化合物の気相での化学反応

3

により粒径分布が狭く、凝集が少ない金属酸化物の微粉末を製造する気相反応法が知られている。しかし、気相反応法は、粒子生成過程が複雑で制御が難しく装置因子の影響が大きい等の問題点があり、さらに、原料及び装置のコストが高く、工業的には必ずしも効率的なものとは言えなかった。また、気相反応法で得られるのは単純金属酸化物であり、複合金属酸化物に適応した例は知られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、セラミックスの原料用、フィラーや顔料、或いは単結晶製造用や溶射用の原料用の金属酸化物粉末として好適に使用できる、凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い、一般式 XMO_3 で表される複合金属酸化物粉末を製造するための工業的に優れた製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 XMO_3 (XはLi、Na、K、Pb、Ba、Mg、Ca、Sr、La、Y及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、MはAl、Mn、Ti、Zr、Sn、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。)で表される複合金属酸化物の製造方法であって、X及びMのそれぞれの単純金属酸化物の混合物、X及びMを含有する無定形の複合金属酸化物粒子またはそれらの混合物、或いは該単純金属酸化物及び該複合金属酸化物に転換し得る金属酸化物前駆体を、ヨウ素またはヨウ化水素の存在下に焼成することとを特徴とする一般式 XMO_3 で表される複合金属酸化物粉末の製造方法に係るものである。。以下に本発明について詳しく説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の方法により製造される複合金属酸化物とは、X原子及びM原子からなる一般式 XMO_3 を満足する2種以上の金属元素と酸素の化合物である。ここで、XはLi、Na、K、Pb、Ba、Mg、Ca、Sr、La、Y及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、MはAl、Mn、Ti、Zr、Sn、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、具体的には、例えば、ペロブスカイト型金属酸化物が挙げられる。

【0014】X原子、M原子ともに複数の金属原子で構成され得るが、電気的中性条件を満たすため、金属元素の総電荷は6である。また、X原子及びM原子のそれぞれの電荷は1以上5以下の整数である。総電荷は、各金属の価数とモル分率の積の総和である。

【0015】例えば、 $PbTiO_3$ の場合は、次式で計算される。

$$Pb \text{ の電荷 (2) } \times Pb \text{ のモル分率 } + Ti \text{ の電荷 (4) } \times Ti \text{ のモル分率} = 2 \times 1 + 4 \times 1 = 6$$

4

【0016】また、 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ の場合は、同様に次式で計算される。

$$Ba \text{ の電荷 (2) } \times Ba \text{ のモル分率 } + Mg \text{ の電荷 (2) } \times Mg \text{ のモル分率 } + Ta \text{ の電荷 (5) } \times Ta \text{ のモル分率} = 2 \times 1 + 2 \times 1/3 + 5 \times 2/3 = 6$$

【0017】本発明の方法で製造される一般式 XMO_3 で表される複合金属酸化物としては、例えば、アルミン酸塩、チタン酸塩、ジルコン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、タングステン酸塩、スズ酸塩等が挙げられ、具体的には次に記す化合物を例示することができる。

【0018】 $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $LiWO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$, $NaWO_3$, $KNbO_3$, $KTaO_3$, KWO_3 , $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $PbSnO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}W_{2/3})O_3$,

【0019】 $MgTiO_3$, $MgZrO_3$, $MgSnO_3$, $Mg(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Mg(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Mg(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Mg(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Mg(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Mg(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Mg(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Mg(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Mg(Co_{1/3}W_{2/3})O_3$,

【0020】 $CaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaSnO_3$, $Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ca(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ca(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ca(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ca(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ca(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ca(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ca(Co_{1/3}W_{2/3})O_3$,

【0021】 $SrTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$, $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Sr(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Sr(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Sr(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Sr(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Sr(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Sr(Co_{1/3}W_{2/3})O_3$,

【0022】 $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaSnO_3$, $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Ni_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Co_{1/3}W_{2/3})O_3$,

【0023】 $LaAlO_3$, $LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$, $LaNiO_3$, $YAlO_3$, $YMnO_3$, $YFeO_3$, $YCoO_3$, $YNiO_3$
およびこれらの固溶体が挙げられる。

【0024】本発明の方法においては、X及びMのそれぞれの単純金属酸化物の混合物、X及びMを含有する無定形の複合金属酸化物粒子またはそれらの混合物、或いは該単純金属酸化物及び該複合金属酸化物に転換し得る金属酸化物前駆体を、ヨウ素またはヨウ化水素の存在下

に焼成する。

【0025】ここで、X及びMのそれぞれの単純金属酸化物の混合物、X及びMを含有する無定形の複合金属酸化物粒子またはそれらの混合物、或いは該単純金属酸化物及び該複合金属酸化物に転換し得る金属酸化物前駆体を、前記の一般式 XMO_3 （XはLi、Na、K、Pb、Ba、Mg、Ca、Sr、La、Y及びBiからなる群から選ばれる少なくとも1種の原子であり、MはAl、Mn、Ti、Zr、Sn、Mg、Zn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta及びWよりなる群から選ばれる少なくとも1種の原子である。）を満足するような割合で使用することが生成効率の点から好ましい。

【0026】金属酸化物前駆体とは、焼成による分解反応や酸化反応等によって、1種あるいは2種以上の金属元素と酸素から成る金属酸化物を生成するものをいい、具体的には、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、金属クエン酸塩等が挙げられる。

【0027】本発明において原料として用いられる金属元素Xの単純金属酸化物または金属酸化物前駆体としては、例えば、酸化鉛、水酸化鉛、炭酸鉛、シュウ酸鉛、硝酸鉛、硫酸鉛、酢酸鉛等の鉛化合物、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、シュウ酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム等のリチウム化合物、

【0028】酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のナトリウム化合物、酸化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、シュウ酸カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム等のカリウム化合物、

【0029】酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム等のカルシウム化合物、

【0030】酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、酸化バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム、シュウ酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、酢酸バリウム等のバリウム化合物、

【0031】酸化ランタン、水酸化ランタン、炭酸ランタン、シュウ酸ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、酢酸ランタン等のランタン化合物、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、炭酸イットリウム、シュウ酸イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、

酢酸イットリウム等のイットリウム化合物、等が挙げられる。

【0032】本発明において原料として用いられる金属元素Mの単純金属酸化物または金属酸化物前駆体としては、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、シュウ酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等のマンガン化合物、

【0033】酸化チタン、水酸化チタン、シュウ酸チタン、硝酸チタン、硫酸チタン、酢酸チタン等のチタン化合物、酸化スズ、メタスズ酸、シュウ酸スズ、硝酸スズ、硫酸スズ、酢酸スズ等のスズ化合物、

【0034】酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、シュウ酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物、酸化鉄、水酸化鉄、炭酸鉄、シュウ酸鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、酢酸鉄等の鉄化合物、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、シュウ酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト等のコバルト化合物、

【0035】酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル化合物、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、

【0036】酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、酸化ニオブウム、水酸化ニオブウム、シュウ酸ニオブウム、硝酸ニオブウム、硫酸ニオブウム、酢酸ニオブウム等のニオブウム化合物、

【0037】酸化タンタル、水酸化タンタル、シュウ酸タンタル、硝酸タンタル、硫酸タンタル、酢酸タンタル等のタンタル化合物、酸化タングステン、水酸化タングステン、シュウ酸タングステン、硝酸タングステン、硫酸タングステン、酢酸タングステン等のタングステン化合物、等が挙げられる。

【0038】また、金属原子XとMを含む複合金属酸化物前駆体としては、例えば、複シュウ酸塩、複クエン酸塩等が挙げられる。具体的には、シュウ酸バリウムチタン、シュウ酸鉛チタン、シュウ酸ストロンチウムチタン、シュウ酸カルシウムチタン、シュウ酸マグネシウムチタン、等のシュウ酸チタン化合物、

【0039】シュウ酸バリウムジルコニル、シュウ酸鉛ジルコニル、シュウ酸ストロンチウムジルコニル、シュウ酸カルシウムジルコニル、シュウ酸マグネシウムジルコニル、等のシュウ酸ジルコニル化合物、

【0040】クエン酸バリウムチタン、クエン酸鉛チタン、クエン酸ストロンチウムチタン、クエン酸カ

10

20

30

40

50

ルシウムチタニル、クエン酸マグネシウムチタニル、等のクエン酸チタニル化合物、

【0041】クエン酸バリウムジルコニル、クエン酸鉛ジルコニル、クエン酸ストロンチウムジルコニル、クエン酸カルシウムジルコニル、クエン酸マグネシウムジルコニル、等のクエン酸ジルコニル化合物、及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0042】また、金属元素Xを含む酸化物と金属元素Mを含む無定形の及び／または結晶性の酸化物の混合物、或いは一般式 XMO_3 で表される無定形の複合酸化物を原料として用いることもできる。また、目的とする金属酸化物粉末の粒径制御、および粒度分布制御の目的で、原料の粉末に種晶を添加したものを原料として用いることもできる。

【0043】本発明において用いる上記の各種の原料粉末（以下、総称して原料粉末ということがある）は、いわゆる粉末であればよく、理論密度に対する嵩密度は40%以下であることが好ましい。理論密度に対する嵩密度が40%を越えるような成形体等を焼成すると、焼成*

のように反応が進行する。

$$XZ_n + MO_{n/2} + (m+n)/2 \cdot H_2O \rightarrow XMO_3 + (m+n)HZ \quad (1)$$

【0047】2) 雰囲気ガス（ Z_2 または HZ ）が、ヨウ素、ヨウ化水素の場合、500℃以上では、ヨウ素が*

のように反応が進行する。

$$XZ_n + MO_{n/2} + (m+n)/4 \cdot O_2 \rightarrow XMO_3 + (m+n)/2 \cdot Z_2 \quad (2)$$

【0048】（ここで、M、Xは原料として用いられる金属元素を表し、Zは雰囲気ガスとして用いられるハロゲンガスまたはハロゲン化水素のハロゲン原子の種類を表わす。m、nは該金属元素を表わす。）

【0049】雰囲気ガスが、塩素および／または塩化水素の場合、金属酸化物と塩化物の安定性の差を表わす式（1）における自由エネルギーの差は、900℃で、 $PbTiO_3$ （+40.4 KJ/mole）、 $MgTiO_3$ （-63 KJ/mole）、 $SrTiO_3$ （+10.6 KJ/mole）、 $BaTiO_3$ （+58.4 KJ/mole）、 $BaZrO_3$ （+84.5 KJ/mole）、 $LiNbO_3$ （-27 KJ/mole）、 $LiTaO_3$ （-12.5 KJ/mole）、 $LaCrO_3$ （+64.9 KJ/mole）などと計算される。

【0050】これに対して、雰囲気ガスが、ヨウ素および／またはヨウ化水素の場合、金属酸化物とヨウ化物の安定性の差を表わす式（2）における自由エネルギーの差は、900℃で、 $PbTiO_3$ （-47 KJ/mole）、 $MgTiO_3$ （-244 KJ/mole）、 $SrTiO_3$ （-148 KJ/mole）、 $BaTiO_3$ （-102 KJ/mole）、 $BaZrO_3$ （-76 KJ/mole）、 $LiNbO_3$ （-109 KJ/mole）、 $LiTaO_3$ （-94 KJ/mole）、 $LaCrO_3$ （-300 KJ/mole）などと計算される。

【0051】前述のように自由エネルギー差が負で大きいほど生成物にとって好ましいので、雰囲気ガスがヨウ素および／またはヨウ化水素の場合には、酸化物が圧倒的に有利に生成する。

【0052】本発明においては、雰囲気ガスの全体積に

*の過程で焼結反応が進行し、粉碎が必要となる場合がある。

【0044】本発明の方法の最大の特徴は、原料粉末を焼成する雰囲気ガスとして、ヨウ化水素ガスおよび／または沃素ガスを含有する雰囲気ガスを選択して使用したことにある。

【0045】ヨウ化水素ガスおよび／または沃素ガスを使用すると、原料粉末と目的物である複合金属化合物粉末との自由エネルギーの差が負で大きな値となり、目的物が極めて安定的に生成することが分かる。これに対して、塩化水素ガスおよび／または塩素ガスを使用すると、原料粉末と目的物である複合金属化合物粉末との自由エネルギーの差は、原料粉末によっては正の値となり、目的物の製造が非常に難しいことが分かる。

【0046】具体例を示すと以下のである。

1) 雰囲気ガス（ Z_2 または HZ ）が、塩素、塩化水素の場合、塩化水素が平衡的に安定であり、Mは酸化物が塩化物よりも安定であるので、

*安定であり、Mは該温度範囲で酸化物が安定であるので、

対してヨウ化水素ガスおよび／またはヨウ素ガスを1体積%以上、好ましくは5体積%以上、さらに好ましくは5体積%以上50体積%以下含有する雰囲気ガス中にて原料粉末を焼成する。

【0053】雰囲気ガス中のヨウ化水素ガスおよび／またはヨウ素ガスの希釈ガスとしては、窒素、アルゴン等の不活性ガス、酸素、水蒸気、水素あるいは空気を用いることができる。ヨウ化水素ガスおよび／またはヨウ素ガスを含有する雰囲気ガスの圧力は特に限定されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0054】本発明における、雰囲気ガスの供給源や供給方法は特に限定されない。原料粉末が存在する反応系に雰囲気ガスを導入することができればよい。例えば、雰囲気ガスの供給源としては、通常、ボンベガスを用いることができるが、ヨウ化アンモニウム等のヨウ素化合物或いはヨウ素含有高分子化合物等からヨウ化水素やヨウ素を含む雰囲気ガスを調製することもできる。原料粉末とヨウ素化合物或いはヨウ素含有高分子化合物等を混合したものを焼成炉内で焼成することによって雰囲気ガスを調製して用いてもよい。

【0055】ヨウ化アンモニウム等の分解ガスを用いる場合は、焼成炉内に固体物質が析出することによる操業上の問題を生じることがあるので、ヨウ化水素ガス等は、ボンベ等から直接焼成炉内に供給することが好ましい。雰囲気ガスの供給方法としては、連続方式または回

分方式のいずれでも用いることができる。

【0056】本発明の方法によれば、上記の雰囲気ガス中で原料粉末を焼成することにより、この原料粉末と雰囲気ガスとの作用によって、金属酸化物が成長し、凝集粒子でなく、粒度分布の狭い、多面体形状を有する粒子からなる目的の複合金属酸化物粉末が生成する。したがって、例えば、原料粉末を容器等に充填して、雰囲気ガス中で焼成を行うだけで、目的とする複合金属酸化物粉末を得ることができる。

【0057】焼成温度は、目的とする複合金属酸化物の種類、雰囲気ガス中のヨウ化水素あるいはヨウ素ガスの濃度あるいは焼成時間にも依存するので、必ずしも限定されないが、好ましくは500℃以上1500℃以下、より好ましくは600℃以上1400℃以下、さらに好ましくは800℃以上1200℃以下である。焼成温度が500℃未満の場合は、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である複合金属酸化物またはその固溶体を得ることが困難となる、あるいは焼成に時間を要する場合があります、焼成温度が1500℃を越えると生成する複合金属酸化物粉末中に凝集粒子が多くなる場合がある。

【0058】焼成時間は、目的とする複合金属酸化物の種類、雰囲気ガス中のヨウ化水素あるいはヨウ素ガスの濃度および焼成温度にも依存するので、必ずしも限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上で、目的とする複合金属酸化物が得られる時間の範囲で適宜選択することができる。焼成時間は、焼成温度が高いほど短くすることができる。

【0059】焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。焼成炉はヨウ化水素ガス、沃素ガスに腐食されない材質で構成されていることが望ましく、さらには雰囲気を調整できる機構を備えていることが望ましい。また、ヨウ化水素ガスや沃素ガス等の酸性ガスを用いるので、焼成炉には気密性があることが好ましい。工業的には連続方式で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉、ロータリーキルンあるいはプッシャー炉等を用いることができる。

【0060】焼成工程の中で用いられる原料粉末を充填する容器の材質としては、酸性の雰囲気中で反応が進行するので、アルミナ製、石英製、耐酸レンガ、グラファイトあるいは白金等の貴金属製のルツボやボート等の容器を用いることが望ましい。

【0061】上記の製造方法によって、図面に示されるように、凝集粒子でない、粒度分布の狭い、粒径の揃った、2種以上の金属元素と酸素の化合物である金属酸化物粉末を得ることができる。また、添加する種晶の数によって粒径を制御することもできる。さらに、用いる原料粉末によっては、粒径及び形状の揃った多面体を有する単結晶粒子を得ることもできる。

【0062】用いる原料あるいは製造条件によっては軽

く凝集している場合もあるが、ジェットミル程度の簡単な解砕を行うことによって容易に凝集粒子でない目的とする複合金属酸化物粉末を製造することができる。

【0063】また、用いる原料あるいは製造条件によっては、目的とする2種以上の金属元素と酸素の化合物である複合金属酸化物粉末以外の副生成物、あるいは未反応の原料金属酸化物等が残存することがあるが、その場合においても残存量はわずかなものであり、簡単な洗浄等の分離を行うことによって目的とする金属酸化物粉末を容易に得ることができる。

【0064】本発明の方法によって得られる複合金属酸化物粉末は、その数平均粒径は必ずしも限定されるものではないが、好ましくは0.1 μ m~300 μ m程度、また、後述するD90/D10値は、好ましくは10以下、より好ましくは5以下のものである。

【0065】本発明によれば、上記した優れた特性を有する複合金属酸化物粉末を容易に製造することが可能であり、特に、LiNbO₃、LiTaO₃、BaTiO₃、PbTiO₃、PbZrO₃、SrTiO₃またはそれらの固溶体の製造に有効である。

【0066】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本発明における、各種の測定はつぎのようにして行った。

【0067】1. 金属酸化物粉末の数平均粒径
金属酸化物粉末の走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、T-300型）写真を写し、その写真から80ないし100個の粒子を選び出して画像解析を行い、円相当径の平均値とその分布を求めた。円相当径とは、面積が等しい真円の直径に換算した値をいう。

【0068】2. 金属酸化物粉末の粒度分布測定
粒度分布は、レーザー散乱法を測定原理とするマスターサイザー（マルバルーン社製）あるいは、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-1100）を用いて測定した。金属酸化物粉末を0.5%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液に分散させて測定し、累積粒度分布の微粒側から累積10%、累積50%、累積90%の粒径を、それぞれD10、D50、D90とし、D50の値を凝集粒径とし、粒度分布の尺度として、D90/D10の値を求めた。

【0069】3. 金属酸化物粉末の結晶相
金属酸化物粉末の結晶相をX線回折法（（株）リガク製、RAD-C）によって求めた。

【0070】4. 金属酸化物粉末のBET比表面積
金属酸化物粉末のBET比表面積をフローソーブII（マイクロメリティックス社製）によって測定した。

【0071】ヨウ素/ヨウ化水素ガスはヨウ化アンモニウム（和光純薬、試薬特級）をその昇華温度以上に加熱して得られたヨウ化アンモニウム昇華ガスを利用するこ

11

とにより調製した。300 mlの内容積の炉芯管中のヨウ化アンモニウムは800℃では完全に気体になって分解し、ヨウ化アンモニウム0.3 g使用時に、窒素ガス75体積%、酸素ガス15体積%、水蒸気8体積%、さらにヨウ化水素の分解によって生じるヨウ素(I、I₂)2体積%の雰囲気となる。

【0072】ヨウ化アンモニウム3 g使用時には、窒素ガス47体積%、ヨウ化水素ガス20体積%、水蒸気19体積%、水素13体積%、さらにヨウ化水素の分解によって生じるヨウ素(I、I₂)1体積%の雰囲気となる。

【0073】原料粉末を、アルミナ製あるいは白金製の容器に充填した。充填深さは5 mmとした。焼成は通常、石英製炉芯管あるいはアルミナ製炉芯管を用いた管状炉(株)モトヤマ製で行った。空気あるいは窒素ガスを流通させつつ、昇温速度を300℃/時間~500℃/時間の範囲で昇温し、雰囲気導入温度になったとき雰囲気ガスを導入した。

【0074】雰囲気ガス濃度の調整は、流量計によりガス流量の調整によって行った。雰囲気ガスの全圧はすべて1気圧であった。所定の温度に到った後はその温度にて所定の時間保持した。これをそれぞれ保持温度、(焼成温度)および保持時間(焼成時間)と称する。所定の保持時間の経過後、自然放冷して目的とする複合金属酸化物粉末を得た。

【0075】実施例1

炭酸バリウム(和光純薬)0.5モル、メタチタン酸粉末(チタン工業)0.5モルをエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1 gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れたヨウ化アンモニウム3 gと共にセットし、空気を室温から20 ml/分で流通させながら、600℃/時間で昇温し、1100℃で60分間焼成した後自然放冷して、チタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末のX線回折パターンを図1に示す。この分析の結果、本実施例で得られた粉末の結晶形はBaTiO₃で示されるペロブスカイトであり、それ以外のピークは殆ど見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は0.8 μm、D50は1.2 μmであり、凝集の少ない結晶性の高い粒子からなる粉末が得られた。D90/D10の値は5以下である。電子顕微鏡写真(図2)に示すように、極めて結晶性の高い、多面体形状を有する粒子であった。

【0076】実施例2

酸化鉛粉末(和光純薬)0.5モル、メタチタン酸粉末(チタン工業)0.5モルをエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1 gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れたヨウ化アンモニウム

12

0.5 gと共にセットし、空気を室温から20 ml/分で流通させながら、600℃/時間で昇温し、900℃で60分間焼成した後自然放冷して、チタン酸鉛粉末を得た。得られたチタン酸鉛粉末は、X線回折による分析の結果、PbTiO₃で示されるペロブスカイトであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は0.5 μm、D50は0.9 μmで、結晶性の高い、凝集の少ない粒子からなる粉末が得られた。粒子は結晶性が高く、多面体形状を有していた。

【0077】実施例3

酸化鉛(和光純薬)0.5モル、メタチタン酸粉末(チタン工業)0.25モル、ジルコニア粉末(第一稀元素化学)0.25モルをエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1 gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れたヨウ化アンモニウム1 gと共にセットし、空気を室温から20 ml/分で流通させながら、600℃/時間で昇温し、1000℃で60分間焼成した後自然放冷して、Pb(Zr、Ti)O₃(以下、PZTということがある)粉末を得た。得られたPZT粉末は、X線回折による分析の結果、Pb(Zr、Ti)O₃で示されるペロブスカイトであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は0.3 μm、D50は0.6 μmであり、凝集が少なく、結晶性の高い粒子からなる粉末が得られた。粒子は結晶性が高く、多面体形状を有していた。X線分析の結果は図3に示す。

【0078】実施例4

硝酸リチウム(和光純薬)0.5モル、酸化タンタル粉末(和光純薬)0.5モルをイソプロパノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1 gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れたヨウ化アンモニウム1 gと共にセットし、空気を20 ml/分で、ヨウ化水素ガスボンベからヨウ化水素10 ml/分を流通させながら、室温から600℃/時間で昇温し、1000℃で60分間焼成した後自然放冷して、LiTaO₃粉末を得た。得られたLiTaO₃粉末は、X線回折による分析の結果、LiTaO₃で示されるペロブスカイトであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は0.3 μm、D50は0.7 μmで、凝集の少ない粉末が得られた。粒子は結晶性が高く、多面体形状を有していた。

【0079】比較例1

実施例1で用いた炭酸バリウムとメタチタン酸の混合粉末1 gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管にセットし、空気を室温から20 ml/分で流通させながら、600℃/時間で昇温し、1100℃で60分間焼成した後自然放冷して、チタン酸バリウム粉末を

10

20

30

40

50

13

得た。得られたチタン酸バリウム粉末のX線回折パターンを調べた結果、本比較例で得られた粉末の結晶形は BaTiO_3 で示されるペロブスカイトであった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 、 $D50$ は $2.5\mu\text{m}$ であり、凝集粉末であった。得られた粉末の電子顕微鏡写真を図4に示す。X線回折では結晶化していたが、走査電子顕微鏡では単結晶粒子は認められなかった。

【0080】比較例2

実施例2と全く同じ酸化鉛とメタチタン酸の混合粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管にヨウ化アンモニウムなしで、空気を $20\text{ml}/\text{分}$ で流通させながら、室温から $600^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 900°C で60分間焼成した後自然放冷して、チタン酸鉛粉末を得た。得られたチタン酸鉛粉末は、X線回折による分析の結果、 PbTiO_3 で示されるペロブスカイト及び $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ で示されるバイロクロア相の混合であった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 、 $D50$ は $1.8\mu\text{m}$ であり、凝集粉末であった。また、X線回折のピーク高さも低く、結晶性は実施例2で得られたものよりも低かった。

【0081】比較例3

実施例2と全く同じ酸化鉛とメタチタン酸の混合粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管にセットし、空気を $20\text{ml}/\text{分}$ で、塩化水素ボンベから塩化水素ガスを $20\text{ml}/\text{分}$ で流通させながら、室温から $600^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 900°C で60分間焼成した後、自然放冷して粉末を得た。得られた粉末は、X線回折による分析の結果、 TiO_2 で示されるルチル型及びアナターゼ型酸化チタンの混合物であった。 PbTiO_3 で示されるペロブスカイトに相当するピークは見出せなかった。また、粉末を水洗、濾過したところ、濾液中にPb及びClが検出され、Pbは PbCl_2 となり、一部は揮散、一は粉末中に残存したものと推定された。

【0082】実施例5

炭酸バリウム（和光純薬） 0.5mol 、メタチタン酸粉末（チタン工業） 0.5mol をエタノール中でボールミル混合した後、ロータリーエバポレータで乾燥して粉末を得た。この粉末1gを白金製容器に充填した。ついで、石英製炉芯管に別のポートに入れたヨウ化アンモニウム 0.3g と共にセットし、空気を室温から 20ml

14

$/\text{分}$ で流通させながら、 $600^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 1000°C で60分間焼成した後自然放冷して、チタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末のX線回折パターン分析の結果、本実施例で得られた粉末の結晶形は BaTiO_3 で示されるペロブスカイトであり、それ以外のピークは見られなかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、数平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ 、 $D50$ は $0.6\mu\text{m}$ であり、凝集の少ない、結晶性の高い粒子からなる粉末が得られた。 $D90/D10$ の値は10以下である。電子顕微鏡写真（図5）に示すように、極めて結晶性の高い、多面体形状を有する粒子であった。

【0083】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、凝集粒子が少なく、粒度分布の狭い、結晶面を有する均質な多面体粒子の集合体であるので、機能材料や構造材料としての金属酸化物系セラミックスの原料粉末、フィラーや顔料等の分散状態で使用される金属酸化物粉末、または単結晶製造用の原料粉末や溶射用の原料粉末等として好適に使用できる。

【0084】また、得られた複合金属酸化物粉末は、例えば、ゴム、樹脂等と複合することにより圧電コンポジットにして、アクチュエータ、感圧センサ、超音波検出器等の圧電部品に、その分散性を生かしてコンデンサー、圧電素子等のセラミックス焼結体原料に、また稀土類イオンのドーピングによって蛍光体原料などに利用され得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合金属酸化物粉末のX線回折図を示す。

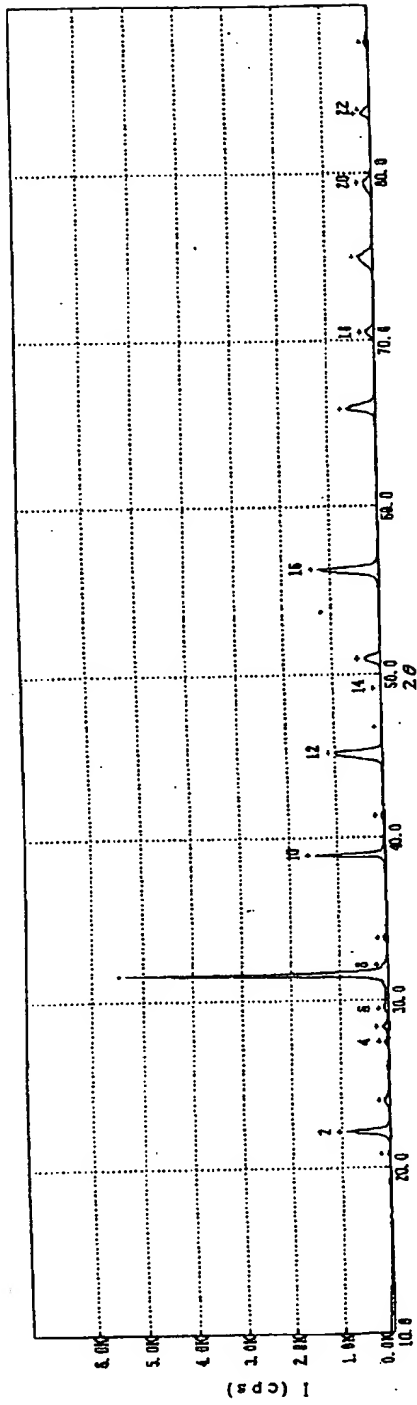
【図2】実施例1で得られた複合金属酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真（倍率30000倍の走査電子顕微鏡写真）。

【図3】実施例3で得られた複合金属酸化物粉末のX線回折図を示す。

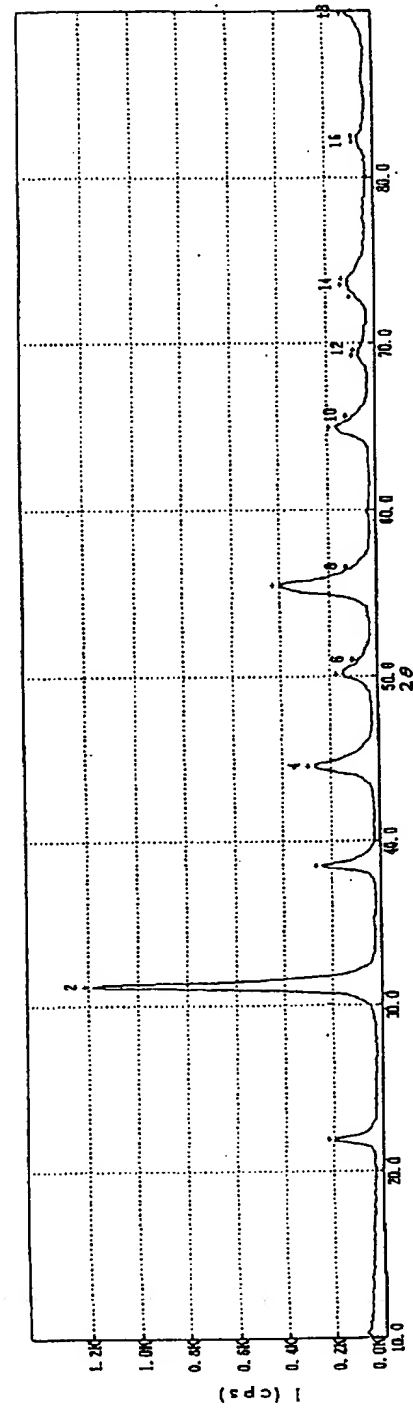
【図4】比較例1で得られた複合金属酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真（倍率30000倍の走査電子顕微鏡写真）。

【図5】実施例5で得られた複合金属酸化物粉末の粒子構造を示す。図面に代わる写真（倍率25000倍の走査電子顕微鏡写真）。

【図1】

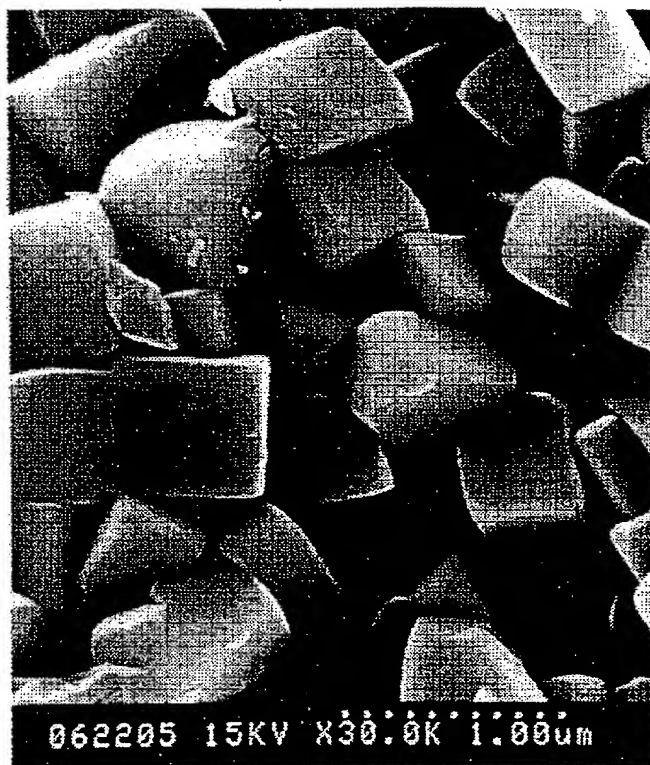


【図3】



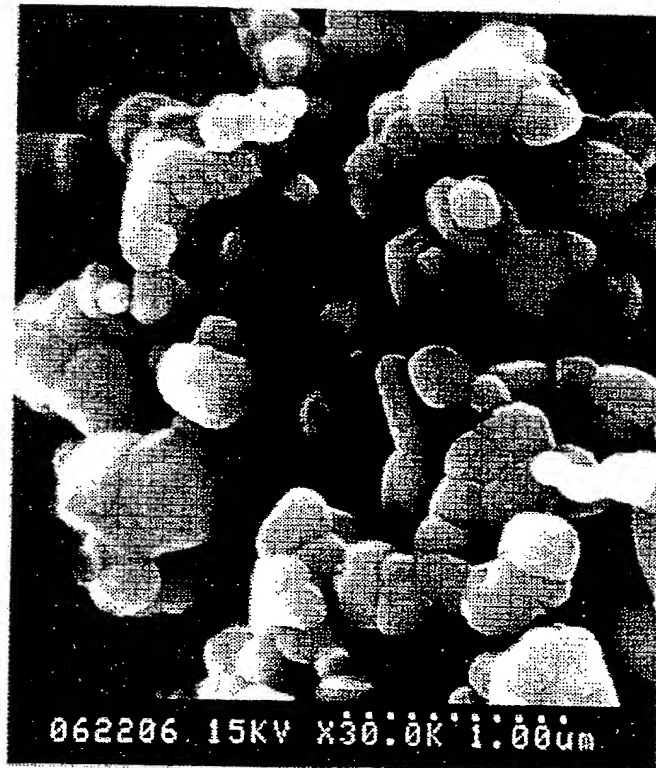
【図2】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



【図5】

図5の代用写真

